

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 40 05 468 A 1

(51) Int. Cl. 5:  
**H 01 M 8/04**  
H 01 M 8/22  
C 01 B 3/32  
C 01 B 3/50

DE 40 05 468 A 1



(21) Aktenzeichen: P 40 05 468.3  
(22) Anmeldetag: 21. 2. 90  
(23) Offenlegungstag: 22. 8. 91

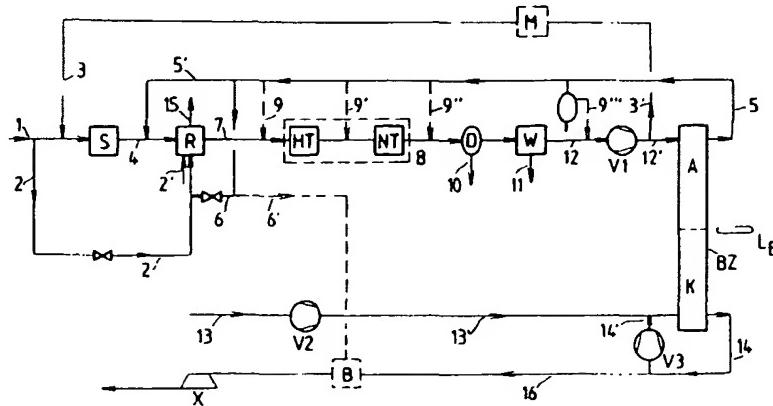
(71) Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:  
Hildebrandt, Ulrich, Dr., 8023 Pullach, DE; Ferstl,  
Johann, Dr.; Schramm, Walter, 8000 München, DE

(54) Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

(57) Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Ionen leitendem Elektrolyten werden anodenseitig mit Wasserstoff beschickt, der aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz erzeugt und in nachfolgenden Konditionierungsschritten gewonnen wird. Da der Umsatz des Wasserstoffs in der Brennstoffzelle nicht vollständig abläuft, wird am Anodenaustritt wasserstoffhaltiges heißes Anodenabgas abgezogen. Dieses rohe Anodenabgas wird in einen oder mehrere Abschnitte des Wasserstoff erzeugenden Teils des Verfahrens zurückgeführt, ohne vorherige Trennschritte zu durchlaufen. Zum einen dient der

im Anodenabgas enthaltene Wasserdampf zur Deckung des Prozeßdampfbedarfs der Dampfreformierung des kohlenstoffhaltigen Einsatzes und der nachfolgenden CO-Konvertierung, zum anderen wird die fühlbare Wärme des Anodenabgases zur direkten Beheizung der Reformerbeschickung herangezogen. Ein Teil des Anodenabgases kann als Heizgas verwendet werden, welches der Reformerheizung zugeleitet wird oder mit Kathodenabgas verbrannt in der Kathodenenturbine arbeitsleistend entspannt wird.



DE 40 05 468 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Ionen leitendem Elektrolyten, wobei anodenseitig aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatz erzeugter Wasserstoff zugeführt und sauerstoffhaltige Ionen unter Erzeugung elektrischer Energie umgesetzt werden und wobei Kathodenabgas und Anodenabgas abgezogen und Anodenabgas zurückgeführt wird.

Ein Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen ist aus der deutschen Anmeldung P 39 13 581 bekannt. Sein Anwendungsbereich erstreckt sich auf die Brennstoffzellentypen Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) und Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Für die Stromerzeugung mittels Brennstoffzellen des Typs MCFC und SOFC wird Wasserstoff benötigt, der unter Energiegewinnung, d. h. Stromerzeugung, oxidiert wird. Der Wasserstoff entstammt beispielsweise der Dampfreformierung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes, in der Regel entschwefeltem Erdgas. Das die Dampfreformierung verlassende Wasserstoff enthaltende Gas kann weiterer Konditionierung durch CO-Konvertierung, Wasser- und CO<sub>2</sub>-Entfernung unterzogen werden, bevor es der Brennstoffzelle anodenseitig zugeführt wird. In den Brennstoffzellen wird anodenseitig Wasserstoff mit sauerstoffhaltigen Ionen, welche von der Kathodenseite der Brennstoffzelle stammen, unter Erzeugung elektrischer Energie und Wärme umgesetzt. Der Umsatz von Wasserstoff an der Anode ist jedoch nicht vollständig, wodurch im Anodenabgas noch Restwasserstoff enthalten ist. Beim bekannten Verfahren mit externer Reformierung wird das rohe Anodenabgas aufbereitet und zerlegt, wobei in der Regel der Wasserstoff zur Anode zurückgeführt wird.

Um die Aufarbeitung des rohen Anodenabgases zu ermöglichen, wird dieses abgekühlt. Ein Nachteil des bekannten Verfahrens liegt darin, daß es in diesem Prozeßschritt wie auch sonst im Anodenbereich zu unerwünschter Rußabscheidung kommen kann. Des weiteren geht die bei der exothermen Umsetzung in der Brennstoffzelle entstehende Wärme, die unter anderem über das rohe Anodenabgas abgeführt wird, für die endotherme Wasserstofferzeugung verloren.

Der Erfolg lag die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren derart abzuwandeln, daß die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden und gleichzeitig der thermische Wirkungsgrad des Gesamtverfahrens verbessert wird.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, indem das rohe Anodenabgas wenigstens teilweise in einen oder mehrere Abschnitte des Wasserstoff erzeugenden Teils des Verfahrens zurückgeführt wird.

Unter rohem Anodenabgas ist Anodenabgas zu verstehen, das keinem Trennprozeß unterzogen wurde. Dieses rohe Anodenabgas wird im erfundungsgemäßen Verfahren vor einem oder mehreren Abschnitten des gesamten Wasserstofferzeugungsprozesses zugemischt. Unter dem Begriff des Wasserstoff erzeugenden Verfahrens sind hier alle Verfahrensschritte, die zu einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Anodenstrom dienen, zusammengefaßt.

Die Vorteile dieser Vorgehensweise liegen insbesondere darin, daß nahezu der gesamte erzeugte Wasserstoff zur direkten Stromerzeugung in der Brennstoffzelle eingesetzt wird, ohne den Restwasserstoff im Anodenabgas zuerst durch einen zusätzlichen Trennprozeß zu gewinnen. Ferner kann der Prozeßdampfbedarf für

die Wasserstofferzeugung einschließlich der CO-Konvertierung ganz oder teilweise aus dem Anodenabgas gedeckt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist geeignet für s Brennstoffzellen, deren Wasserstoffeinsatz extern erzeugt wird. Der Wasserstoff kann dabei durch Dampfreformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzes oder durch Kohle- bzw. Ölvergasung hergestellt werden.

10 Bevorzugt wird die Rückführung des rohen Anodenabgases bei den Brennstoffzellen eingesetzt, die ihren Wasserstoff aus einer externen Dampfreformierung beziehen. In diesem Abschnitt des Wasserstoff erzeugenden Verfahrens wird der kohlenstoffhaltige Einsatz mit 15 Wasserdampf zu einem wasserstoffhaltigen Gas umgesetzt, das weiter konditioniert wird.

Besonders günstig wird bei diesem Verfahren das rohe Anodenabgas heiß zurückgeführt.

Auf diese Weise kann seine fühlbare Wärme für die 20 endotherme Wasserstofferzeugung direkt nutzbar gemacht werden. Heizflächen bei hoher Temperatur für die Abkühlung des Anodenabgases entfallen.

In Ausgestaltung des Verfahrens wird das rohe Anodenabgas wenigstens teilweise vor die Dampfreformierung rückgeführt.

Bei der Rückführung des Anodenabgases vor die Dampfreformierungsstufe wird es mit dem dort zu reformierenden kohlenstoffhaltigen Einsatz vermischt. Das erfundungsgemäße Verfahren nutzt damit die fühlbare Wärme des Anodenabgases zur direkten Beheizung des Reformereintrittsgases, d. h. es schafft eine Wärmekopplung zwischen der endothermen Wasserstofferzeugung und der wärmeabgebenden Brennstoffzelle. Die Zellenabwärme dient somit der Einsparung 30 von Reformerheizleistung. Außerdem erbringt die direkte Wärmekopplung eine Einsparung von Wärmetauscherflächen bei hohen Temperaturen.

Da das rohe Anodenabgas in nicht unbeträchtlichem Maße Wasserdampf enthält, läßt sich vorteilhaft der 40 Prozeßdampfbedarf der Dampfreformierung samt CO-Konvertierung aus dem Anodenabgas decken. Eine Entnahme von Prozeßdampf aus dem Dampfsystem ist, außer beim Anfahren der Anlage, nicht notwendig.

Die Erfahrung weiterbildend wird das Anodenabgas 45 teilweise als Heizgas verwendet.

Obgleich das Anodenabgas aufgrund seines Wasserstoffgehaltes wertvoll ist, wird zweckmäßig ein Teil als Heizgas verwendet, um sich sonst im System akkumulierende Inertgase auszuschleusen.

Die Erfahrung weiterbildend wird das Heizgas zur Unterfeuerung des Reformers verwendet. Besonders vorteilhaft ist diese Maßnahme dann, wenn das Heizgas vor der Unterfeuerung wenigstens teilweise arbeitsleidend entspannt wird.

Die Verwendung des Anodenabgases als Heizgas wird ohne aufwendige Trennprozesse durchgeführt. Zur weiteren Energiegewinnung für den Gesamtprozeß kann das Heizgas auch in dem aus der Kathode austretenden Kathodenabgas verbrannt werden. Das gebildete Verbrennungsgas wird arbeitsleistend entspannt. Es dient bevorzugt dazu, die Leistung der Kathodenturbine zu erhöhen.

Gemäß einer weiteren Variante des erfundungsgemäßen Verfahrens wird das Anodenabgas wenigstens teilweise in das erzeugte wasserstoffhaltige Gas zurückgeführt. Bevorzugt wird das in der Dampfreformierung erzeugte wasserstoffhaltige Gas durch CO-Konvertierung, Wasserabscheidung und CO<sub>2</sub>-Entfernung weiter

konditioniert. Jeder dieser Einzelabschnitte dient dazu, die Wasserstoffkonzentration im Anodeneinsatzstrom zu erhöhen.

Eine Zufuhr von Teilströmen des rohen Anodenabgases kann dabei vor einer oder mehreren dieser Konditionierungsstufen erfolgen. Zum einen wird damit die Gasmenge durch die Dampfreformierung und gegebenenfalls nachfolgende Konditionierungsschritte reduziert, zum anderen lassen sich durch geeignete Rückführung die Verfahrensparameter der einzelnen Stufen zur Erzeugung bzw. Konditionierung von Wasserstoff günstig einstellen. Der Anode der Brennstoffzelle wird ein Wasserstoffgas hoher Güte zugeführt, aus dem Wasser und weitgehend kohlenstoffhaltige Gase abgetrennt wurden.

Mit der Entfernung von kohlenstoffhaltigen Gasen vor der Anode wird der Rußbildung in der Brennstoffzelle und im gesamten Hochtemperaturbereich vorgebeugt. Damit können die Gaszustände und Zusammensetzungen in der Brennstoffzelle anders als beim Stand der Technik unabhängig vom Rußproblem gewählt werden. Außerdem wird durch die Aufbereitung des Wasserstoffgases ein hoher Wasserstoffpartialdruck in der Brennstoffzelle erreicht.

Ist vorgesehen, das Kohlendioxid im Wasserstoffgas mittels physikalischer Wäsche zu entfernen, so ist besonders günstig bei der Regenerierung des Waschmittels wenigstens teilweise das Kathodenabgas als Strippgas einzusetzen.

Um für die Brennstoffzelle ein spezifikationsgerechtes Wasserstoffgas zu erhalten, ist beim erfundungsgemäßen Verfahren lediglich eine physikalische Grobwäsche zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  notwendig. Zum einen kann das Waschmittel durch Stripping besser regeneriert werden als nur durch Druckabsenkung, zum anderen wird vorteilhaft die Abwärme des Kathodenabgases zur Regenerierung des Waschmittels herangezogen.

In Abwandlung dieses erfundungsgemäßen Schrittes wird als Strippgas bei der Regenerierung des Waschmittels der  $\text{CO}_2$ -Wäsche komprimierte Luft verwendet. Bevorzugt findet dazu wenigstens ein Teil der verdichteten Luft für die Kathodeneinspeisung Verwendung. Die nach der Stripping mit  $\text{CO}_2$  beladene Luft wird der Kathodenseite der Brennstoffzelle zugespeist.

Zum einen ermöglicht der Einsatz komprimierter Luft bei der Waschmittelregenerierung das Waschmittel während der Regenerierung auf hohem Druck zu halten, wodurch gegenüber der Regenerierung bei niedrigerem Druck Antriebsleistung für die Pumpe zur Rückführung des regenerierten Waschmittels in die Waschkolonne eingespart wird. Zum anderen nimmt das freigesetzte  $\text{CO}_2$  leistungserhöhend an der arbeitsleistenden Entspannung des Kathodenabgases teil.

Das erfundungsgemäße Verfahren sei im folgenden anhand der Figur beispielhaft beschrieben. Über Leitung 1 wird ein Erdgaseinsatzstrom herangeführt, von dem ein Teil mittels Leitung 2 abgezweigt und zur Unterfeuerung der Dampfreformierung R herangezogen wird. Der restliche Strom wird, vermischt mit einem Wasserstoffrückführstrom 3, einer Entschwefelung S zugeführt. Der entschwefelte Erdgaseinsatzstrom 4 wird mit einem Teil des rückgeföhrten rohen, heißen Anodenabgases 5 vermischt der Dampfreformierung R zugeleitet, während ein weiterer Teilstrom 6 des Anodenabgases nach einer Wasserabscheidung für die Unterfeuerung der Dampfreformierung dem Erdgasteilstrom 2 zugemengt wird. Vor der Vermischung wird das Anodenabgas 6 für die Unterfeuerung entspannt, was

über eine Drosselentspannung oder hier nicht dargestellt, durch arbeitsleistende Entspannung geschehen kann. Die vermengten Verbrennungsströme 2 und 6 werden zusammen mit Luft 2' zum Rauchgas 15 für die Reformerheizung verbrannt.

Mit dem im Rückführstrom 5' enthaltenen Wasserdampf wird der Erdgaseinsatzstrom in der Dampfreformierung zu einem wasserstoffhaltigen Gas 7 umgesetzt, dessen CO-Anteil in einer zweistufigen CO-Konvertierung HT/NT abgebaut und dadurch der Wasserstoffanteil erhöht wird. Optional kann, wie über die gestrichelten Leitungen 9, 9', 9'', 9''' dargestellt, rohes gekühltes Anodenabgas zugemischt werden. Nach Abscheidung und Abzug 10 noch vorhandenen Wassers im Abscheider D, wird das verbleibende Wasserstoffgas einer physikalischen Grobwäsche W zur Entfernung von Kohlendioxid unterzogen, welches über Leitung 11 abgeführt wird.

Der nunmehr von Wasser und Kohlendioxid weitgehend befreite Wasserstoff 12 wird über Verdichter V1 auf den Arbeitsdruck der Brennstoffzelle BZ verdichtet. Von dem verdichtenen Wasserstoff 12' kann ein Teil 3' abgezogen und in den Erdgaseinsatzstrom 1 für die Schwefelhydrierung zurückgeleitet werden. Dieser Teilstrom 3' kann je nach CO-Gehalt zuvor einer Methanierung M unterzogen werden. Der restliche verbleibende Wasserstoff wird der Anodenseite A einer Brennstoffzelle zugeführt, wo unter exothermer Umsetzung mit Sauerstoffionen elektrische Energie  $L_E$  erzeugt wird. Am Anodenaustritt fällt durch die Umsetzungswärme heißes rohes Anodenabgas 5 an, das unaufbereitet rückgeführt wird. Auf diese Weise werden seine fühlbare Wärme und der Wasserdampfgehalt für die endotherme Dampfreformierung genutzt, während der zur Unterfeuerung herangezogene Teilstrom der Ausschleusung von Inertgasen dient.

Die Kathodenseite K der Brennstoffzelle wird mit Luft aus Leitung 13, die mittels Verdichter V2 auf den Arbeitsdruck der Brennstoffzelle komprimiert wird, versorgt. Die komprimierte Luft 13' wird nach Vermischung mit einem, mittels Kreislaufverdichter V3 komprimierten Teilstrom 14' des Kathodenabgases vermischt der Kathodenseite der Brennstoffzelle zugeleitet. In der Brennstoffzelle erfolgt an der Kathode die Bildung von Sauerstoffionen, welche an der Anode mit dem dort zugeführten Wasserstoff unter Bildung von Wasser umgesetzt werden. Am Kathodenaustritt wird heißes Kathodenabgas 14 abgezogen, von dem ein Teil 16 abgezogen und zur Erzeugung von Energie in Turbine X entspannt wird. Zuvor kann in diesem Teilstrom des Kathodenabgases mindestens ein Teilstrom 6' des als Heizgas verwendeten Anodenabgases 6 in einer Brennkammer B verbrannt werden, um die Leistung der Turbine X zu erhöhen.

Hier nicht dargestellt kann das rückgeführte Kathodenabgas 14' durch vor Verdichter V3 zwischengeschaltete Kühlung zur Regulierung der Brennstoffzellentemperatur dienen.

Das erfundungsgemäße Vorgehen bewirkt eine Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades des Brennstoffzellensystems gegenüber dem bekannten Stand der Technik.

Die nachstehende Tabelle zeigt anhand einiger ausgewählter Prozeßströme einen beispielhaften Verfahrensablauf. Angegeben sind die Konzentrationen in mol.%

	4	5	7	12	
H <sub>2</sub>	0,0	48,78	64,78	97,78	
CO	0,0	0,29	7,59	0,36	
CO <sub>2</sub>	0,0	0,20	2,36	0,13	
CH <sub>4</sub>	87,0	0,73	0,54	0,73	
C <sub>2+</sub>	13,0	0,0	0,0	0,0	10
H <sub>2</sub> O	0,0	50,0	24,73	1,00	
T/°C	500	950	875	35	

BZ: Typ SOFC.

abgas verwendet wird.

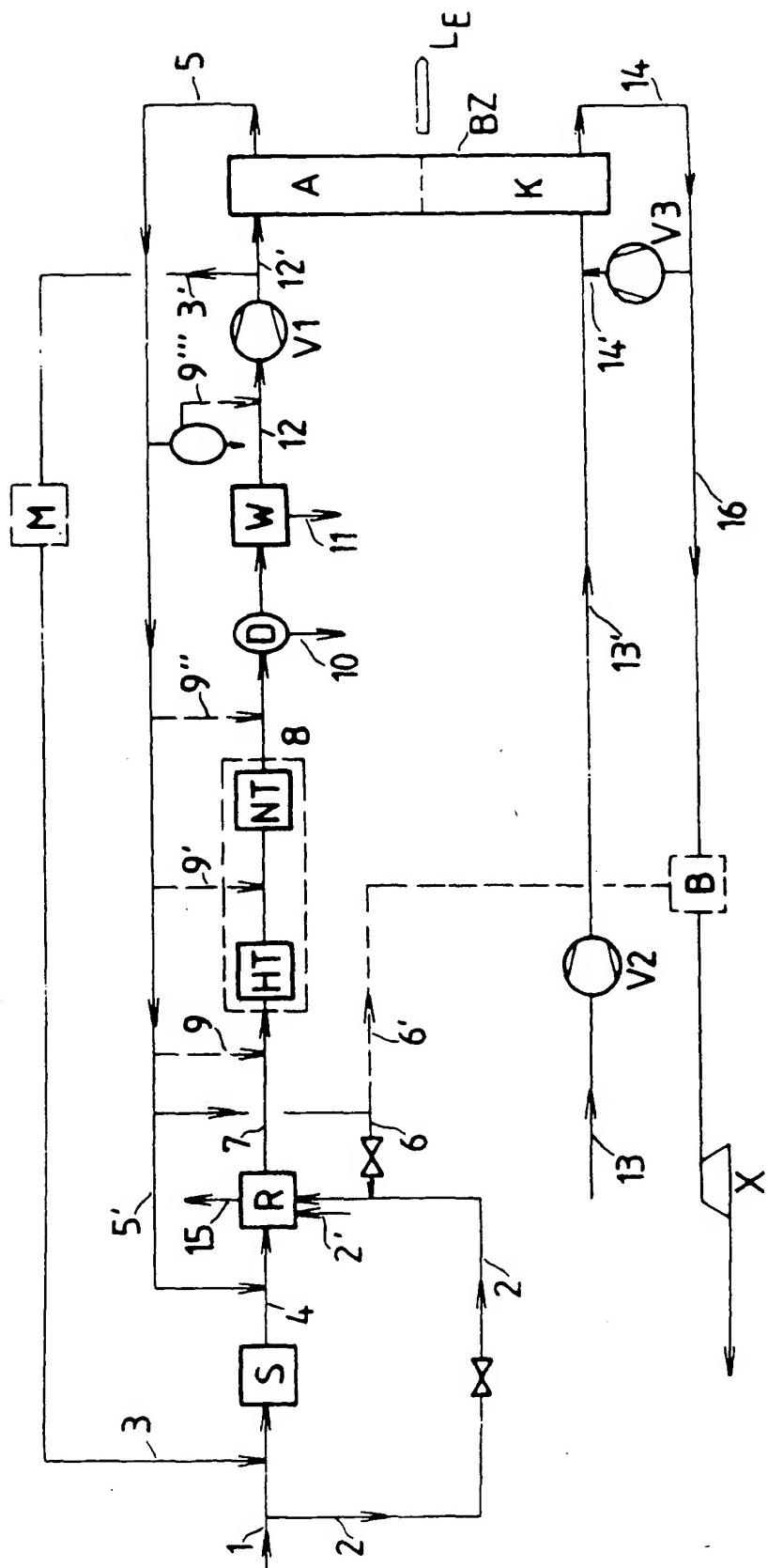
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Strippgas bei der Regenerierung des Waschmittels der CO<sub>2</sub>-Wäsche komprimierte Luft verwendet wird, die nach Aufnahme des CO<sub>2</sub> der Kathode zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

## Patentansprüche

1. Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Ionen leitendem Elektrolyten, wobei anodenseitig aus kohlenstoffhaltigem Einsatz erzeugter Wasserstoff zugeführt und sauerstoffhaltige Ionen unter Erzeugung elektrischer Energie umgesetzt werden und wobei Kathodenabgas und Anodenabgas abgezogen und Anodenabgas zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das rohe Anodenabgas wenigstens teilweise in einen oder mehrere Abschnitte des Wasserstoff erzeugenden Teils des Verfahrens zurückgeführt wird. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenabgas heiß rückgeführt wird. 30
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Abschnitt des Wasserstoff erzeugenden Verfahrens eine Dampfreformierung des kohlenstoffhaltigen Einsatzes ist. 35
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das rohe Anodenabgas wenigstens teilweise vor die Dampfreformierung rückgeführt wird. 40
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenabgas wenigstens teilweise in das erzeugte wasserstoffhaltige Gas rückgeführt wird. 45
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erzeugte wasserstoffhaltige Gas nach dem Abschnitt der CO-Konvertierung durch Wasserabscheidung und vorzugsweise physikalische CO<sub>2</sub>-Wäsche von Wasser und weitgehend von kohlenstoffhaltigen Gasen befreit wird. 50
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenabgas teilweise als Heizgas verwendet wird. 55
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizgas zur Unterfeuerung des Reformers dient. 60
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizgas vor der Unterfeuerung arbeitsleistend entspannt wird. 65
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizgas im Kathodenabgas verbrannt und das erzeugte Verbrennungsgas arbeitsleistend entspannt wird. 65
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Strippgas bei der Regenerierung des Waschmittels der CO<sub>2</sub>-Wäsche das Kathoden-

**— Leerseite —**



**Operation of high temp. fuel cells - using ion-conducting electrolytes, removing cathode and anode off-gases produced and recycling anode off-gas**

Patent Number: DE4005468

Publication date: 1991-08-22

Inventor(s): SCHRAMM WALTER (DE); FERSTL JOHANN DR (DE); HILDEBRANDT ULLRICH DR (DE)

Applicant(s): LINDE AG (DE)

Requested Patent: DE4005468

Application

Number: DE19904005468 19900221

Priority Number(s): DE19904005468 19900221

IPC Classification: C01B3/32; C01B3/50; H01M8/04; H01M8/22

EC Classification: H01M8/06B2, H01M8/06C

Equivalents:

---

**Abstract**

---

High-temp. fuel cells are operated using ion-conducting electrolytes in which hydrogen produced by a carbonaceous charge is introduced on the anode side and oxygen-contg. ions are converted with prodn. of electrical energy. Cathode and anode off-gases are removed and the crude anode off-gas recycled to one or more sections of the hydrogen-producing stage of the process.

Pref. the anode off-gas is recycled hot. A section of the hydrogen-producing process is steam reforming of a carbonaceous charge. @ (5pp Dwg.No.1/1)@ USE/ADVANTAGE - Useful in molten carbonate fuel cells and solid oxide fuel cells. The thermal effectiveness of the whole process is improved.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---

DOCKET NO: E-42069  
SERIAL NO: \_\_\_\_\_  
APPLICANT: R. Brück et al.  
LERNER AND GREENBERG P.A.  
P.O. BOX 2480  
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022  
TEL. (954) 925-1100